

DOCKET NO.: 257970US0XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Walter TOETSCH, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP02/13779

INTERNATIONAL FILING DATE: December 5, 2002

FOR: PROCESS FOR THE RHODIUM-CATALYZED HYDROFORMYLATION OF OLEFINS
WITH REDUCTION OF RHODIUM LOSSES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 20 801.8	10 May 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP02/13779.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



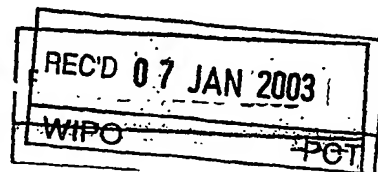
Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/511280



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 20 801.8

Anmeldetag: 10. Mai 2002

Anmelder/Inhaber: OXENO Olefinchemie GmbH,
Marl, Westf/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Rhodium-katalysierten
Hydroformylierung von Olefinen unter Reduzierung
der Rhodiumverluste

IPC: C 07 C, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Oktober 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weihmayer

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zur Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen unter Reduzierung der Rhodiumverluste

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und Alkoholen durch Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Olefinen, wobei die durch die Aufarbeitung des Austrags der Hydroformylierungsreaktion entstehenden Verluste an aktivem Rhodium-Katalysator minimiert werden.

In technischem Maßstab werden Aldehyde und/oder Alkohole durch Hydroformylierungen von Olefinen mit Kobalt- oder mit Rhodiumkatalysatoren hergestellt. Dabei ist die Verwendung von Rhodiumkatalysatoren meist vorteilhaft, da mit ihnen höhere Selektivitäten und Produktausbeuten erreicht werden können. Im Vergleich zum Kobalt ist Rhodium jedoch teurer, sodass bei der Hydroformylierung von Olefinen zu den entsprechenden Aldehyden mit Rhodium-Katalysatoren der Katalysator ein nicht unbedeutender Kostenfaktor darstellt. Zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit muss daher der spezifische Katalysatorverbrauch gesenkt werden. Darunter ist die Menge an Katalysator zu verstehen, die bei einem Langzeitbetrieb dem Prozeß zugeführt werden muss, um ein konstantes Aktivitätsniveau des Katalysators zu gewährleisten.

Die Rhodium-katalysierte Umsetzung von Olefinen zu den entsprechenden Aldehyden erfolgt meist in homogener, flüssiger Phase. Bei Hydroformylierungen in homogener Phase, d. h. Katalysator, Olefine, Produkte, Lösungsmittel usw. liegen in einer Phase vor, stellt sich das Problem, den Katalysator nach der Reaktion aus dem Reaktionsaustrag abzutrennen. Dies kann einfach durch Abdestillation des nicht umgesetzten Edukts und der Produkte erfolgen; der im Sumpf, meist in hochsiedenden Komponenten gelöste Katalysator, wird anschließend in den Reaktor zurückgeführt. Die Destillation kann dabei kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Bei der destillativen Abtrennung des Rhodium-Katalysators ist häufig eine Zersetzung oder Desaktivierung des Katalysators festzustellen. Besonders bei der Hydroformylierung längerkettiger Olefine kann die Destillation aufgrund der hohen Siedepunkte der Produkte nur noch bei erhöhter Temperatur und/oder vermindertem Druck durchgeführt werden, d. h. die

erforderlichen Bedingungen zur Abtrennung des Katalysators begünstigen seine Desaktivierung.

5 Zur Verminderung der Katalysator-desaktivierung während der Aufarbeitung des Reaktorausstrags bei Rhodium-katalysierten Hydroformylierungsreaktionen von Olefinen sind mehrere Verfahren bekannt:

In EP 0272608 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem ein Rhodiumkatalysator mit Triphenylphosphinoxid-Liganden eingesetzt wird. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsausstrags wird vor dessen Destillation Triphenylphosphin (die neunfache Menge bezogen auf Rhodium) zugesetzt. Der Destillationsrückstand enthält somit Rhodiumkomplexe mit Triphenylphosphin als Liganden sowie Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid. Anschließend wird das gesamte, d. h. das freie und das komplexierte Triphenylphosphin zu Triphenylphosphinoxid oxidiert und diese Katalysatorlösung in den Reaktor zurückgeführt. Für die Oxidation des
15 Triphenylphosphins wird Sauerstoff oder ein Peroxid eingesetzt. Weitere Varianten dieser Methode sind z. B. in JP 63 222 139, JP 63 208 540, DE 3 338 340 und JP 63 218 640 beschrieben.

20 Diese Verfahren haben den Nachteil, das ständig Triphenylphosphin verbraucht wird. Daraus entsteht durch Oxidation die äquivalente Menge Triphenylphosphinoxid. Um dessen Konzentration in der Katalysatorflüssigkeit bzw. im Reaktor zu begrenzen, ist ein Ausschleusestrom notwendig, durch den wiederum Rhodium ausgetragen wird. Zusätzlich ist eine Oxidationsvorrichtung notwendig. Bei der Oxidation fallen, wenn nicht gerade Luft verwendet wird, Kosten für das Oxidationsmittel an.

25

Zur Stabilisierung der Phosphor-haltigen Liganden des Rhodiums können der Hydroformylierungsreaktion und/oder dem Aufarbeitungsschritt der Reaktionsprodukte weitere Verbindungen zugesetzt werden.

30 In US 5 731 472, US 5 767 321 und EP 0 149 894 werden Verfahren zur Hydroformylierung von n-Butenen beschrieben. Darin werden Rhodium-Katalysatoren eingesetzt, die Phosphit-Liganden enthalten und durch Zusatz von Aminen stabilisiert werden. Nachteilig daran ist, dass

Amine als Katalysatoren für Aldolkondensationen wirken können und somit die Bildung von Hochsieder begünstigt wird.

Die Hydroformylierung eines C₈-Olefinmischs, hergestellt durch Dimerisierung von Butenen, unter der Katalyse von Rhodiumkomplexen und deren Stabilisierung mit substituierten Phenolen wird in JP 04-164042 beschrieben. Dabei werden Rhodiumverbindung, Ligand und Stabilisator im molaren Verhältnis 1/10/50 eingesetzt. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die Kosten für den Stabilisator und der Aufwand für dessen Abtrennung.

Üblicherweise wird der Rhodium-Katalysator als Lösung in einem hochsiedenden Lösungsmittel durch schonende Destillation des Austrags der Hydroformylierungsreaktion zurückgewonnen.

Bei der Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart von Rhodium-Katalysatoren entstehen häufig geringe Mengen an Hochsiedern als Nebenprodukte. Die Hochsieder sind Aldolisierungs- und Acetalisierungsprodukte sowie ferner – durch Disproportionierung der Aldehyde zu Säuren und Alkoholen – Ester dieser Säuren. Dieser Hochsieder verbleibt bei der Destillation des Hydroformylierungsaustrags zusammen mit den Rhodiumverbindungen im Destillationssumpf. Damit in einem kontinuierlichen Verfahren die Hochsiederkonzentration im Hydroformylierungsreaktor auf einen konstanten Wert gehalten werden kann, muss im quasistationärem Zustand gerade so viel Hochsieder abgetrennt werden, wie bei der Hydroformylierungsreaktion gebildet wird. Dies geschieht durch gezielte Ausschleusung eines Teils des Destillationssumpfes. Mit dem Ausschleusestrom werden auch Teilmengen an aktiven Rhodium-Katalysator aus dem Prozesskreislauf entfernt. Im Idealfall würde die ausgeschleuste Rhodiummenge gerade derjenigen Rhodiummenge entsprechen, die bei einem kontinuierlichen Verfahren zur Aufrechterhaltung eines stationären Zustands nachdosiert werden müsste.

Bei herkömmlichen Verfahren muss jedoch eine größere Rhodiummenge nachdosiert werden, weil während der destillativen Aufarbeitung unter anderem auf Grund der thermischen Beanspruchung unlösliche Rhodiumverbindungen, wie z. B. mehrkernige Rhodium-Cluster, und/oder metallisches Rhodium entstehen. Diese Rhodiummengen sind zwar weiterhin in der

Apparatur vorhanden, sind jedoch katalytisch inaktiv und stehen nicht als Katalysator im Hydroformylierungsreaktor zur Verfügung. Darüber hinaus sind die im Sumpfprodukt der Destillation enthaltenen gelösten Rhodiumverbindungen, die in den Hydroformylierungsreaktor rückgeführt werden, weniger aktiv als ein frischer Rhodiumkatalysator, sodass selbst bei
5 gleicher Rhodiumkonzentration im Hydroformylierungsreaktor mit rückgeführten Rhodiumverbindungen eine geringere Raum-Zeit-Ausbeute enthalten wird.

Die Wirtschaftlichkeit eines Hydroformylierungsverfahrens mit Rhodium-Katalysatoren hängt also hauptsächlich vom spezifischen Rhodiumverbrauch ab. Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Olefinen zu entwickeln, das sich durch einen geringen Katalysatorverbrauch auszeichnet und ohne den Zusatz von Katalysator-stabilisierenden Substanzen durchgeführt werden kann.

Überraschender Weise wurde gefunden, dass der Katalysatorverbrauch eines Rhodium-
15 Katalysierten Hydroformylierungsverfahrens von Olefinen stark reduziert werden kann, wenn bei der destillativen Aufarbeitung des Hydroformylierungsaustrags bestimmte Rhodiumkonzentrationen im Destillationssumpf nicht überschritten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und Alkoholen durch Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Olefinen mit 6-20
20 Kohlenstoffatomen mit anschließender destillativer Auftrennung des Austrags der Hydroformylierungsreaktion in die Hydroformylierungsprodukte und eine Rhodium-haltige Lösung und Rückführung dieser Lösung in die Hydroformylierungsreaktion, wobei die Rhodium-Konzentration der rückgeführten Rhodium-haltigen Lösung 20-150 Massen-ppm
25 beträgt.

Bevorzugt beträgt die Rhodium-Konzentration der rückgeführten Rhodium-haltigen Lösung 20-100 und insbesondere 20-50 Massen-ppm Rhodium.

30 Zur Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind mehrere Varianten möglich:

Figur 1 soll eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens näher erläutern. Hier wird durch Leitung 1 Olefin und Synthesegas, sowie durch Leitung 2 Katalysatorlösung in den

Hydroformylierungsreaktor 3 geleitet. Über Leitung 4 wird der Hydroformylierungsaustag in die destillative Trennstufe 5 eingebracht, wo als Kopfprodukt 6 die gewünschten Aldehyde und Alkohole abgetrennt werden. Das Sumpfprodukt 7 enthält den Rhodiumkatalysator, und/oder Hochsieder, und/oder nicht abgetrennte Aldehyde und Alkohole und/oder inerte Lösungsmittel.

- 5 Optional kann ein Teil der Rhodiumhaltigen Lösung über Leitung 8 ausgeschleust werden. Die Lösung wird in den Reaktor 3 zurückgeführt, wobei über 9 frischer Katalysator zugesetzt werden kann.

Als Lösungsmittel kann die Rhodium-haltige Lösung die Reaktionsprodukte der Hydroformylierungsreaktion, bevorzugt Aldehyde, Alkohole und/oder gebildete Hochsieder und/oder zugesetzte inerte Lösungsmittel wie Texanol, Dioctylphthalat (DOP) oder Diisononylphthalat (DINP) enthalten. Die Rhodium-Konzentration wird über die destillative Auftrennung des Austrags der Hydroformylierungsreaktion, z. B. durch einen entsprechenden Anteil an Alkoholen und Aldehyden, eingestellt. Die Menge am Sumpfprodukt kann durch eine

15 entsprechende Fahrweise der Destillationsapparatur (Temperatur, Druck) eingestellt werden. Als Lösungsmittel können die durch die Reaktion gebildeten Hochsieder oder zugesetzte inerte Lösungsmittel, jeweils alleine oder zusätzlich mit den durch die Reaktion gebildeten Alkohole und Aldehyde eingesetzt werden. Werden weder Hochsieder durch die Reaktion gebildet, noch inerte Lösungsmittel zugesetzt, können die Alkohole und Aldehyde auch alleine als

20 Lösungsmittel dienen.

Einsatzbare inerte Lösungsmittel sind alle Verbindungen mit einem ausreichend hohen Siedepunkt zur Abtrennung der erwünschten Aldehyde und Alkohole, die sich in der Hydroformylierungsreaktion und der destillativen Abtrennung inert verhalten.

25

Die Edukte für das erfindungsgemäße Verfahren sind Olefine oder Olefingemische mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie mit end- und/oder innenständigen C-C-Doppelbindungen. Die Gemische können aus Olefinen gleicher, ähnlicher (± 2) oder deutlich unterschiedlicher ($> \pm 2$) C-Zahl bestehen. Als Olefine, die entweder in reiner Form, in einem Isomerengemisch oder in

30 einem Gemisch mit weiteren Olefinen anderer C-Zahl als Edukt eingesetzt werden können, seien beispielsweise genannt: 1-, 2- oder 3-Hexen, 1-Hepten, lineare Heptene mit innenständiger Doppelbindung (2-Hepten, 3-Hepten usw.), Gemische linearer Heptene, 2- oder

3-Methyl-1-hexen, 1-Octen, lineare Octene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Octene, 2- oder 3-Methylhepten, 1-Nonen, lineare Nonene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Nonene, 2-, 3- oder 4-Methyloctene, 1-, 2-, 3-, 4- oder 5-Decen, 2-Ethyl-1-octen, 1-Dodecen, lineare Dodecene mit innenständiger Doppelbindung, 5 Gemische linearer Dodecene, 1-Tetradecen, lineare Tetradecene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Tetradecene, 1-Hexadecen, lineare Hexadecene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Hexadecene. Geeignete Edukte sind weiterhin u. a. das bei der Dimerisierung von Propen anfallende Gemisch isomerer Hexene (Dipropen), das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende Gemisch isomerer Octene (Dibuten), das bei der Trimerisierung von Propen anfallende Gemisch isomerer Nonene (Tripropen), das bei der Tetramerisierung von Propen oder der Trimerisierung von Butenen anfallende Gemisch isomerer Dodecene (Tetrapropen oder Tributen), das bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende Hexadecen-Gemisch (Tetrabuten) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher C-Zahl (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte 15 Olefingemische, gegebenenfalls nach destillativer Trennung in Fraktionen mit gleicher oder ähnlicher (± 2) C-Zahl. Weiterhin können Olefine oder Olefingemische, die durch Fischer-Tropsch-Synthese erzeugt worden sind, eingesetzt werden. Darüber hinaus können Olefine, die durch Olefin-Metathese oder durch andere technische Prozesse hergestellt worden sind, verwendet werden. Bevorzugte Edukte sind Gemische isomerer Octene-, Nonene-, Dodecene- oder Hexadecene, d. h. Oligomere von niedrigen Olefinen, wie n-Butenen, Isobuten oder 20 Propen. Andere ebenfalls gut geeignete Edukte sind Oligomere aus C₅-Olefinen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können modifizierte Rhodiumkomplexe als Katalysatoren eingesetzt werden. Diese Rhodiumkatalysatoren können in Form ihrer aktiven Komplexe in 25 den Prozess eingebracht werden, technisch ist es in der Regel aber einfacher, die aktiven Katalysatoren in situ aus stabilen, leicht lagerbaren Rhodiumverbindungen zu generieren. Geeignete Rhodiumverbindungen dafür sind zum Beispiel Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)chlorid, Rhodium(III)nitrat, Rhodium(III)sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und 30 Rhodium(III)acetat, Rhodium(II)octanoat, Rhodium(II)nonanoat, Rhodium(III)oxid, Salze der Rhodium(III)säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III). Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonato-

bisethylenrhodium(I). Besonders geeignet sind Rhodiumacetat, Rhodiumoctanoat und Rhodiumnonanoat.

Im Allgemeinen wird ungefähr 1 bis 500 und vorzugsweise 3 bis 50 Mol Ligand pro Mol Rhodium zugesetzt. Frischer Ligand kann zu jedem Zeitprodukt der Reaktion zugesetzt werden, um die Konzentration an freiem Liganden konstant zu halten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Konzentration des Rhodiums im Hydroformylierungsreaktor bevorzugt 1 bis 50 Massen-ppm, insbesondere 5 bis 25 Massen-ppm.

Die Wahl der zugesetzten Liganden ist im erfindungsgemäßen Verfahren nicht beschränkt, sondern hängt vom eingesetzten Olefin und von den erwünschten Produkten ab. Bevorzugte Liganden sind Liganden die Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder Antimonatome enthalten, besonders bevorzugt sind Phosphorliganden. Die Liganden können ein oder mehrzählig sein, bei chiralen Liganden kann sowohl das Racemat als auch ein Enantiomer oder Diastereomer eingesetzt werden. Ebenfalls ist es möglich, ein Gemisch zweier oder mehrerer verschiedener Liganden zu verwenden. Als Phosphorliganden werden insbesondere diejenigen eingesetzt, die mit Rhodium weniger stabile Komplexe bilden als Triphenylphosphin, wie beispielsweise Phosphinoxide, Phosphite, Phosponite und Phosphinite.

Beispiele für Phosphite sind Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tri-n-propylphosphit, Tri-i-propylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Tri-i-butylphosphit, Tri-t-butylphosphit, Tris(2-ethylhexyl)phosphit, Triphenylphosphit, Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methoxyphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methylphenyl)phosphit, Tris(p-kresyl)phosphit. Außerdem sterisch gehinderte Phosphitliganden, wie sie unter anderem in EP 155 508, US 4 668 651, US 4 748 261, US 4 769 498, US 4 774 361, US 4 835 299, US 4 885 401, US 5 059 710, US 5 113 022, US 5 179 055, US 5 260 491, US 5 264 616, US 5 288 918, US 5 360 938, EP 472 071, EP 518 241 und WO 97/20795 beschrieben werden. Bevorzugt eingesetzt werden mit jeweils 1 oder 2 Isopropyl- und/oder tert.-Butylgruppen an den Phenylringen, vorzugsweise in ortho-Position zur Phosphitestergruppierung, substituierte Triphenylphosphite.

Beispiele für Phosphonite sind Methyldiethoxyphosphin, Phenyldimethoxyphosphin, Phenyl-diphenoxyphosphin, 6-Phenoxy-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl-, Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind und Liganden die in den Patenten WO 9843935, JP 09-268152 und DE 198 10 794
5 und in den deutschen Patentanmeldungen DE 199 54 721 und DE 199 54 510 beschrieben werden.

Gängige Phosphinitliganden sind unter anderem in US 5 710 344, WO 95 06627, US 5 360 938, JP 07082281 beschrieben. Beispiele hierfür sind Diphenyl(phenoxy)phosphin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl-, Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind, Diphenyl(methoxy)phosphin, Diphenyl(ethoxy)phosphin usw.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Rhodium-katalysierten Hydroformylierungen bei Drücken von 15 bis 300 bar durchgeführt, vorzugsweise bei Drücken von 15 bis 270 bar,
15 insbesondere bei Drücken von 150 —270 bar. Der angewendete Druck hängt von der Struktur der Einsatzolefine, dem eingesetzten Rhodium-Katalysator und dem gewünschten Effekt ab. So können beispielsweise α -Olefine bei Drücken unter 64 bar mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten zu den entsprechenden Aldehyden umgesetzt werden. Bei Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, insbesondere bei verzweigten Olefinen, sind dagegen höhere Drücke
20 zweckmäßig.

Die Temperaturen für die erfindungsgemäßen Rhodium-katalysierten Hydroformylierungen liegen im Allgemeinen im Bereich von 40°C bis 180°C, bevorzugt bei 90°C bis 160°C, insbesondere bei 130 bis 160 °C

25 Nach der Hydroformylierung wird der größte Teil des Synthesegases durch Druckentspannung entfernt. Aus dem flüssigem Reaktionsaustrag wird der Katalysator destillativ abgetrennt. Der Katalysator und gegebenenfalls zugesetzte Liganden, Stabilisatoren usw. verbleiben im/als Destillationsrückstand. Beim Anfahren, oder wenn im Prozess nur wenig Hochsieder gebildet
30 wird, kann es vorteilhaft sein, ein hochsiedendes (höher siedend als Produkte und Edukte), inertes Lösungsmittel einzusetzen, in dem sich der Katalysator löst. Der im hochsiedenden Lösungsmittel gelöste Katalysator kann dann direkt in die Reaktoren zurückgefahren werden.

Besonders vorteilhaft ist es, als hochsiedendes Lösungsmittel die im Prozess gebildeten hochsiedenden Nebenprodukte einzusetzen. Andere geeignete Lösungsmittel sind hochsiedene Ester, wie 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3-monoisobutyrate, das als Texanol im Handel ist.

- 5 Für die technische Ausführung der destillativen Katalysatorabtrennung sind verschiedene Verfahrensweisen anwendbar. Bevorzugt ist die Abtrennung der Katalysatorlösung über Fallfilm-, Kurzstrecken- oder Dünnschichtverdampfer oder Kombinationen aus diesen Apparaten. Der Vorteil einer solchen Kombination kann zum Beispiel darin liegen, in einem ersten Schritt noch gelöstes Synthesegas sowie ein Teil der Produkte und der noch vorhandenen Ausgangsolefine (zum Beispiel in einem Fallfilmverdampfer) abzutrennen, um dann in einem zweiten Schritt (zum Beispiel in einem Dünnschichtverdampfer), die endgültige Abtrennung des Katalysators vorzunehmen.

15 Die Destillationsdrücke liegen zwischen 5 mbar und 1 bar, vorzugsweise zwischen 10 mbar und 100 mbar. Die Destillationstemperaturen betragen 40 bis 180 °C, insbesondere 80 bis 150 °C.

Optional kann die Rhodium-haltige Lösung (Sumpfprodukt) zusätzlich mit Kohlenmonoxid stabilisiert werden, wie es in DE 100 48 301.1 beschrieben ist.

20 Ein Teil der Rhodium-haltigen Lösung (Sumpfprodukt) kann zur Konstanthaltung der Hochsiederkonzentration im Hydroformylierungsreaktor ausgeschleust werden. Der andere Teil des Sumpfproduktes wird in den Hydroformylierungsreaktor zurückgeführt. Mit dem Ausschleusestrom wird auch ein Teil des Katalysators (Rhodium und Ligand) aus dem Prozess
25 entfernt. Diese Mengen und andere Fehlmengen an Rhodium und Ligand im rückgeführten Strom müssen zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Katalysatorkonzentration im Hydroformylierungsreaktor nachdosiert werden. Im Idealfall müssen nur diese Mengen an Rhodium-Katalysator ersetzt werden.

30 Optional können aus dem Ausschleusestrom weitere Produkte, beispielsweise durch Destillation, abgetrennt werden.

Aus dem Ausschleusestrom kann nach bekannten Verfahren das Rhodium zurückgewonnen werden.

Die Brüden, die bei der Aufkonzentrierung anfallen, können destillativ in die Zielprodukte, Aldehyde und Alkohole, Kohlenwasserstoffe und sonstige Nebenprodukte getrennt werden. Aus der Kohlenwasserstofffraktion können gegebenenfalls Olefine gewonnen werden, die in den Prozess zurückgeführt werden können.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren gewonnenen Aldehyde können als solche verwendet werden, beispielsweise als Riechstoff, zu Carbonsäuren oxidiert oder zu Alkoholen hydriert werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren anfallenden Alkohole oder die durch Hydrierung der Aldehyde gewonnenen Alkohole sind Vorstufen für Ester, insbesondere Weichmacher, wie beispielsweise Phthalate, Hydrophthalate, Adipate, Citrate, Trimellitate, und für Detergenzien. Weiterhin können sie als Lösungsmittel eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne ihre Anwendungsbreite einzuschränken, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

20

Beispiel 1

Rhodium-katalysierte Oxidierung von C12-Olefin (Tributen) mit frischem Katalysator

In einem 10 l Autoklav wurden 5000 g Tributen aus dem Octol-Prozess bei 135 °C unter 250 bar Synthesegasdruck 4 Stunden lang in Gegenwart eines Phosphit-modifizierten Rhodiumkatalysators umgesetzt. Der aktive Rhodiumkatalysator wurde in situ aus Rhodiumoctanoat und Tris(2,4-di-tert.butylphenyl)phosphit generiert.

Die Rhodiumkonzentration (bezogen auf Gesamtreaktionsmasse) wurde auf 10 ppm eingestellt, das molare Phosphor -Rhodium-Verhältnis (P/Rh) betrug 10 zu 1.

Als inertes, hochsiedendes Lösungsmittel wurden dem Reaktionsgemisch 250 g Texanol (2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3-monoisobutyrat) zugegeben.

Der Umsatz des Olefins wurde sowohl mittels einer GC-Analyse als auch über die Menge an aufgenommenem Synthesegas verfolgt. Nach 4 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen.

Der Reaktionsaustrag enthielt 16,5 Massen-% C12-Olefin, 78,1 Massen-% C13-Aldehyd (Iso-Tridecanal), 4,3 Massen-% C13-Alkohol (Iso-Tridecanol) und 1,1 Massen-% Hochsieder.

5 Diese Produktzusammensetzung entspricht einem Tributen-Umsatz von 81,2 % und einer Wertproduktausbeute (C13-Aldehyd/ Alkohol) von 79,7 %.

Beispiel 2 Vergleichsbeispiel

Rhodium-Rückgewinnung aus dem Reaktionsaustrag

Für die Rückgewinnung des Katalysators wurden 2500 g Reaktionsaustrages aus dem Beispiel 1 in einem Labor-Dünnschichtverdampfer bei 130 °C und 20 mbar aufgetrennt. Dabei wurde der Rhodium-haltige Hochsieder von den Leichtsiedern (Wertprodukte, nicht umgesetztes C13-Olefin) abgetrennt. Unter den gewählten Trennungsbedingungen wurde im Sumpf des Dünnschichtverdampfers ein Rhodium-haltiger Hochsieder (Sumpfaustrag) mit einem
15 Rhodium-Gehalt von 248 ppm erhalten.

Beispiel 3 gemäß der Erfindung

Rhodium-Rückgewinnung aus dem Reaktionsaustrag

Wie im Beispiel 2 wurden für die Rückgewinnung des Katalysators 2500 g Reaktionsaustrages aus dem Beispiel 1 in einem Labor-Dünnschichtverdampfer bei 130 °C und 40 mbar eingesetzt. Dabei wurde der Rhodium-haltige Hochsieder von den Leichtsiedern (Wertprodukte, nicht umgesetztes C13-Olefin) abgetrennt. Unter den im Vergleich zum Beispiel 2 gewählten, milderen Trennungsbedingungen wurde im Sumpfaustrag ein Rhodium-Gehalt von 43 ppm erzielt
20

25

Beispiel 4 Vergleichsbeispiel

Oxierung von C12-Olefin (Tributen) mit rückgeführtem Katalysator

In einem 2 l Autoklav wurden 1000 g Tributen aus dem Octol-Prozess bei 135 °C unter 250 bar Synthesegasdruck 4 Stunden lang in Gegenwart eines rückgeführten, gebrauchten
30 Rhodiumkatalysators umgesetzt. Als Katalysator-Vorläufer wurde der im Beispiel 2 gewonnene hochkonzentrierte Rhodium-haltige Hochsieder mit 248 ppm Rhodium verwendet. Dabei wurde der Rhodium-Gehalt (bezogen auf Gesamtreaktionsmasse), wie im Beispiel 1, auf 10 ppm

eingestellt..Das molare Phosphor -Rhodium-Verhältnis (P/Rh) betrug 10 zu 1.

Der Umsatz des Olefins wurde sowohl mittels einer GC-Analyse als auch über die Menge an aufgenommenem Synthesegas verfolgt. Nach 4 Stunden Versuchszeit wurde ein Tributen-Umsatz von 67,3 % und eine Wertproduktausbeute (C13-Aldehyd/ Alkohol) von 66,2 % ermittelt. Im Vergleich zum frischen Rhodium-Katalysator (Beispiel 1) ist beim Einsatz des gebrauchten Katalysators ein deutlicher Rückgang des Umsatzes und der Wertproduktausbeute festzustellen.

Beispiel 5 Gemäß der Erfindung

Oxierung von C12-Olefin (Tributen) mit rückgeführtem Katalysator

In einem 2 l Autoklav wurden 1000 g Tributen aus dem Octol-Prozess bei 135 °C unter 250 bar Synthesegasdruck 4 Stunden lang in Gegenwart eines rückgeführten, gebrauchten Rhodiumkatalysators umgesetzt. Als Katalysator-Vorläufer wurde der im Vergleich zum Beispiel 2 wenig konzentrierte Rhodium-haltige Hochsieder mit 43 ppm Rhodium aus dem Beispiel 3 verwendet. Das Rhodium-Gehalt (bezogen auf Gesamtmasse) wurde wie in den Beispielen 1 und 4, auf 10 ppm eingestellt..Das molare Phosphor -Rhodium-Verhältnis (P/Rh) betrug 10 zu 1.

Der Umsatz des Olefins wurde, wie in Beispielen 1 und 3, sowohl mittels einer GC-Analyse als auch über die Menge an aufgenommenem Synthesegas verfolgt. Nach 4 Stunden Versuchszeit wurde ein Tributen-Umsatz von 80,5 % und eine Wertproduktausbeute (C13-Aldehyd/ Alkohol) von 79,0 % ermittelt. Im Vergleich zum frischen Katalysator (Beispiel 1) ist beim Einsatz des gebrauchten Katalysators, hergestellt aus weniger konzentrierten Rhodium-haltigen Hochsieder mit 43 ppm Rh, kein nennenswerter Rückgang des Umsatzes und der Wertproduktausbeute festzustellen. *Ge*

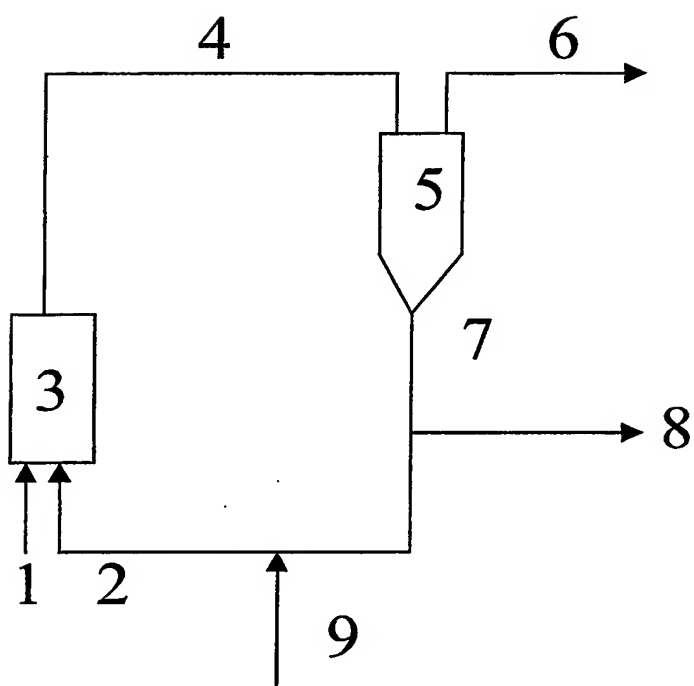


Fig. 1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und Alkoholen durch Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Olefinen mit 6-20 Kohlenstoffatomen mit anschließender
5 destillativer Auftrennung des Austrags der Hydroformylierungsreaktion in die Hydroformylierungsprodukte und eine Rhodium-haltige Lösung und Rückführung dieser Lösung in die Hydroformylierungsreaktion,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Rhodium-Konzentration der rückgeführten Rhodium-haltigen Lösung 20-150 Massen-ppm beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Rhodium-haltige Lösung als Lösungsmittel die Reaktionsprodukte der
15 Hydroformylierungsreaktion enthält und die Rhodium-Konzentration durch die destillative Auftrennung des Austrags der Hydroformylierungsreaktion eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass die Rhodium-haltige Lösung als Lösungsmittel ein inertes Lösungsmittel enthält und die Rhodium-Konzentration durch die destillative Auftrennung des Austrags der Hydroformylierungsreaktion eingestellt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass die Rhodium-haltige Lösung als Lösungsmittel die durch die Hydroformylierungsreaktion gebildeten Hochsieder, Aldehyden und Alkoholen enthält und die Rhodium-Konzentration durch den Anteil der Aldehyde und Alkohole über die destillative Auftrennung des Austrags der Hydroformylierungsreaktion eingestellt wird.
30
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Rhodium-haltige Lösung als Lösungsmittel die durch die Hydroformylierungsreaktion gebildeten Aldehyde und Alkohole und ein inertes Lösungsmittel enthält und die Rhodium-Konzentration durch den Anteil der Aldehyde und Alkohole über die destillative Auftrennung des Austrags der Hydroformylierungsreaktion eingestellt wird.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass als inertes Lösungsmittel Texanol, Dioctylphthalat oder Diisononylphthalat verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Rhodiumkatalysatoren Phosphitliganden enthalten.

15

8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Rhodiumkatalysatoren Tris(2.4-di-t-butylphenyl)phosphit als Ligand enthalten.

Gi

Zusammenfassung:

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und Alkoholen durch Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Olefinen mit 6-20 Kohlenstoffatomen mit anschließender destillativer
5 Auftrennung des Austrags der Hydroformylierungsreaktion in die Hydroformylierungsprodukte und eine Rhodium-haltige Lösung und Rückführung dieser Lösung in die Hydroformylierungsreaktion, wobei die Rhodium-Konzentration der rückgeführten Rhodium-haltigen Lösung 20-150 Massen-ppm, beträgt. G

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.